

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-075027

(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl.

H05K 1/11
 C08G 59/40
 C08K 3/00
 C08L 63/02
 H05K 1/02
 H05K 3/28

(21)Application number : 08-262811

(71)Applicant : IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing : 03.10.1996

(72)Inventor : KAWAMURA YOICHIRO
MURASE HIDEKI

(30)Priority

Priority number : 07273928 Priority date : 23.10.1995 Priority country : JP

07317469 10.11.1995

08163402 24.06.1996

JP

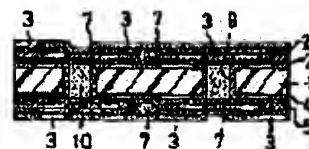
JP

(54) RESIN FILLER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide chemicals resistance and good hygroscopic property, with no inter-layer delamination, and to eliminate cracking or peeling off due to thermal shock by using bisphenol-type epoxy resin as the resin component and imidazole as the curing agent, and by filling a through-hole with them for smoother board surface.

SOLUTION: A resin filler 10 employing a bisphenol-type epoxy resin as resin component is low in viscosity, so the viscosity is adjusted within specified range without diluting in solvent. Thus, it can be poured appropriately into such recessed part as the interval in a conductive circuit and a via hole 7 on a substrate 1 or a through hole 9 provided on the substrate 1. An epoxy resin which was polymerized and cured with an imidazole curing agent is hydrophobic and hard to absorb moisture. Thus, the insulation resistance at the interval in conductor circuit formed on a wiring board 1 does not fall, due to moisture absorption of the filled resin filler.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of] 19.12.2000

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3242009

[Date of registration] 19.10.2001

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection] 2001-00708

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection] 18.01.2001

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-75027

(43)公開日 平成10年(1998)3月17日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 1/11		7128-4E	H 0 5 K 1/11	H
C 0 8 G 59/40	N J E		C 0 8 G 59/40	N J E
C 0 8 K 3/00			C 0 8 K 3/00	
C 0 8 L 63/02	N K T		C 0 8 L 63/02	N K T
H 0 5 K 1/02			H 0 5 K 1/02	C

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-262811	(71)出願人	000000158 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
(22)出願日	平成8年(1996)10月3日	(72)発明者	川村 洋一郎 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ ン株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平7-273928	(72)発明者	村瀬 英樹 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ ン株式会社内
(32)優先日	平7(1995)10月23日	(74)代理人	弁理士 小川 順三 (外1名)
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
(31)優先権主張番号	特願平7-317469		
(32)優先日	平7(1995)11月10日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
(31)優先権主張番号	特願平8-163402		
(32)優先日	平8(1996)6月24日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 樹脂充填剤

(57)【要約】

【課題】 ビルドアップ多層配線板において好適に用いられる樹脂充填剤を提供すること。

【解決手段】 配線基板の表面に生じる凹部あるいは該基板に設けたスルーホールに充填される無溶剤の樹脂充填剤であって、樹脂成分としてビスフェノール型エポキシ樹脂、硬化剤としてイミダゾール硬化剤、必要に応じて添加成分として無機粒子を用いることを特徴とする樹脂充填剤を提案する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 配線基板の表面に生じる凹部あるいは該基板に設けたスルーホールに充填される無溶剤の樹脂充填剤であって、樹脂成分としてビスフェノール型エポキシ樹脂、硬化剤としてイミダゾール硬化剤を用いることを特徴とする樹脂充填剤。

【請求項2】 配線基板の表面に生じる凹部あるいは該基板に設けたスルーホールに充填される無溶剤の樹脂充填剤であって、樹脂成分としてビスフェノール型エポキシ樹脂、硬化剤としてイミダゾール硬化剤、添加成分として無機粒子を用いることを特徴とする樹脂充填剤。

【請求項3】 前記ビスフェノール型エポキシ樹脂は、ビスフェノールF型エポキシ樹脂である請求項1または2に記載の樹脂充填剤。

【請求項4】 前記樹脂充填剤は、その粘度が、 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ の温度において $0.3 \times 10^5 \text{cps} \sim 1.0 \times 10^5 \text{cps}$ である請求項1または2に記載の樹脂充填剤。

【請求項5】 前記無機粒子は、その平均粒子径が $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ である請求項2に記載の樹脂充填剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は樹脂充填剤に関し、特に、配線基板の表面に生じる凹部あるいは該基板に設けたスルーホールに充填して基板表面を平滑化することにより、耐薬品性に優れ、層間剥離がなく、しかも冷熱衝撃によるクラックや剥がれの無い等の種々の利点を有する樹脂充填剤について提案する。

【0002】

【従来の技術】近年、多層配線基板の高密度化という要請から、いわゆるビルドアップ多層配線基板が注目されている。このビルドアップ多層配線基板は、例えば特公平4-55555号公報に開示されているような方法により製造される。即ち、コア基板上に、感光性の無電解めっき用接着剤からなる絶縁材を塗布し、これを乾燥したのち露光現像することにより、バイアホール用開口を有する層間絶縁材層を形成する。次いで、この層間絶縁材層の表面を酸化剤等による処理にて粗化したのち、その粗化面にめっきレジストを設け、その後、レジスト非形成部分に無電解めっきを施してバイアホールを含む導体回路パターンを形成する。そして、このような工程を複数回繰り返すことにより、多層化したビルドアップ配線基板が得られるのである。

【0003】このようなビルドアップ多層配線基板において、コア基板には、導体回路あるいはスルーホールが形成される。このうち導体回路は、ビルドアップ法では、コア基板表面に貼着した銅箔をエッチングしてパターン形成するので、その導体回路間には凹部が生じる。そのため、コア基板の表面に生じる導体回路間の凹部あるいは該基板に設けたスルーホールをそのままの状態にしつつ、その表面に層間絶縁材を塗布すると、形成され

る層間絶縁材層の表面には、前記凹部やスルーホールに相当する位置に窪み（凹部）が発生する。この窪み（凹部）は、最終製品としての多層配線基板の表面にも表出し、電子部品を搭載した場合に接続不良の原因となった。

【0004】これに対し、上述した凹部の発生を解消するための技術として、特開昭63-137499号公報などに開示されているような、スルーホールなどの凹部にエポキシ樹脂ペーストを充填する方法がある。かかる従来の方法では、充填樹脂として用いる前記エポキシ樹脂ペーストは、一般に、充填するに先立ち溶剤で希釈することにより所定の粘度に調整される。そのため、特開昭63-137499号公報の第2頁の左下欄にも記載があるように、このような樹脂充填剤は、塗布充填した後に溶剤除去のための乾燥が必要であった。

【0005】しかしながら、充填された樹脂から溶剤を完全に除去することは極めて困難である。そのため、樹脂充填剤中に溶剤が残留すると、ビルドアップ多層配線基板のように、コア基材に設けたスルーホール等に充填した樹脂充填剤の層表面に層間絶縁材を塗布し加熱硬化して層間絶縁材層を形成する場合、前記樹脂充填剤中の残留溶剤が揮発して層間絶縁材層を押し上げ、層間剥離が生じるという問題があった。

【0006】また、ビルドアップ多層配線基板の製造工程において、バイアホールは、感光性の層間絶縁材層を露光、現像処理して形成される。このバイアホールの形成に当たり、前記露光の条件は、層間絶縁材層の厚みに大きく影響される。そのため、層間絶縁材層の厚みがコア基材に設けた導体回路間の凹部やスルーホールに起因する表面凹凸のために不均一になると、露光、現像条件を一定にすることができず、バイアホールの形成不良等が発生するといった問題があった。

【0007】このような問題を解消するためには、層間絶縁材層の厚みを均一にすることが不可欠であり、その前提条件としてはコア基材表面を平滑化することが必要である。それには、単に導体回路間の凹部やスルーホール内に樹脂を充填させるだけでなく、充填した後に基板表面を研磨することが必要となる。そのため、導体回路間の凹部やスルーホール内に充填する樹脂は、容易に研磨でき、しかも研磨によってクラックなどが発生しにくい樹脂でなければならない。さらに導体回路間の凹部やスルーホール内に充填した樹脂は、耐薬品性や吸湿性に優れ、層間剥離がなく、しかも冷熱衝撃によるクラックや剥がれの無い等の種々の利点を有することが望ましい。

【0008】このような充填樹脂の種類については、上述した特開昭63-137499号公報に記載の配線基板のように、プリプレグとともに積層する方式のものであれば、任意のエポキシ樹脂を選択することができる。しかしながら、ビルドアップ方式の多層配線基板は、導体回路間の

凹部やスルーホール内に充填する樹脂充填剤として任意のエポキシ樹脂を選択して適用することはできず、上述したような多くの利点を有する樹脂充填剤の開発が求められている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術が抱える問題を解消するためになされたものであり、その主たる目的は、ビルドアップ多層配線板において好適に用いられる樹脂充填剤を提供することにある。また、本発明の他の目的は、配線基板の表面に生じる凹部あるいは該基板に設けたスルーホールに充填して基板表面を平滑化することにより、耐薬品性に優れ、層間剥離がなく、しかも冷熱衝撃によるクラックや剥がれのない等の種々の利点を有する樹脂充填剤を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】発明者らは、上記目的の実現に向け鋭意研究した結果、以下に示す内容を要旨構成とする発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

(1) 配線基板の表面に生じる凹部あるいは該基板に設けたスルーホールに充填される無溶剤の樹脂充填剤であって、樹脂成分としてビスフェノール型エポキシ樹脂、硬化剤としてイミダゾール硬化剤を用いることを特徴とする樹脂充填剤である。

(2) 配線基板の表面に生じる凹部あるいは該基板に設けたスルーホールに充填される無溶剤の樹脂充填剤であって、樹脂成分としてビスフェノール型エポキシ樹脂、硬化剤としてイミダゾール硬化剤、添加成分として無機粒子を用いることを特徴とする樹脂充填剤である。

(3) 上記(1)または(2)に記載の樹脂充填剤において、ビスフェノール型エポキシ樹脂は、ビスフェノールF型エポキシ樹脂であることが望ましい。

(4) 上記(1)または(2)に記載の樹脂充填剤は、その粘度が、 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ の温度において $0.3 \times 10^5 \text{cps} \sim 1.0 \times 10^5 \text{cps}$ ($0.3 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s} \sim 1.0 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$)、より、好ましくは $0.45 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s} \sim 0.65 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$ であることが望ましい。なお、樹脂充填剤の粘度は、図2に示すように測定温度に依存する。この図は、回転粘度計により6rpm(回転数/分)で測定した粘度と測定温度との関係を示す図である。

(5) 上記(2)に記載の樹脂充填剤において、無機粒子は、その平均粒子径が $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることが望ましい。

ここで、本発明において、ビスフェノール型エポキシ樹脂とは、ビスフェノール(A型、F型)とエピクロロヒドリンを縮合反応させて得られるビスフェノールのジグリシジルエーテルからなるモノマー、あるいはこのモノマーが重合したオリゴマーのことを意味する。なお、オリゴマーは、構造単位の繰返しの数が2~20程度のもの

をいう。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂充填剤は、無溶剤の充填材料である点に主たる特徴がある。それ故に、本発明の樹脂充填剤は、基板表面に生じる凹部(導体回路間やパイアホール)や該基板に設けたスルーホールに充填し、さらに樹脂絶縁材を塗布した後、加熱乾燥し硬化しても、溶剤の揮発に起因した問題が起こらない。即ち、本発明によれば、基板表面を平滑化するための樹脂充填剤の層とその上層に設けた樹脂絶縁材層との間で生じる剥離を防止することができる。しかも、本発明の樹脂充填剤は、溶剤除去のための乾燥による収縮がないので、その収縮による凹みなどの問題を解消することができる。

【0012】本発明の樹脂充填剤は、樹脂成分としてビスフェノール型エポキシ樹脂を用いる点に他の特徴がある。これにより、かかるエポキシ樹脂を用いた樹脂充填剤は、粘度が低いので、溶剤で希釈することなく粘度を所定の範囲に調整でき、基板表面に生じる凹部(導体回路間やパイアホール)あるいは該基板に設けたスルーホール内に良好に充填することが可能となる。

【0013】このようなエポキシ樹脂を用いる本発明の樹脂充填剤は、その粘度を、 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ の温度において $0.3 \times 10^5 \text{cps} \sim 1.0 \times 10^5 \text{cps}$ ($0.3 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s} \sim 1.0 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$)の範囲に調整することが望ましい。この理由は、粘度が高すぎると樹脂充填剤の充填作業が困難であり、一方、粘度が低すぎると樹脂充填剤が流出しやすく、良好な充填ができないからである。なお、樹脂充填剤の粘度調整は、硬化剤の添加量、あるいは無機粒子の平均粒径や添加量により行う。また、充填作業時の温度によっても樹脂充填剤の粘度を調整することができる。

【0014】また、樹脂成分としてビスフェノール型エポキシ樹脂を用いると、重合硬化して得られるエポキシ樹脂は、ノボラック型エポキシ樹脂のような剛直骨格ではなく可撓性に富む。そのため、樹脂充填剤の充填硬化後に行う基板表面の研磨作業が容易となり、しかも研磨によるクラックが生じにくくなる。

【0015】このようなビスフェノール型エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂が望ましい。特に、粘度調整の観点からビスフェノールF型エポキシ樹脂が最適である。ビスフェノールF型エポキシ樹脂は、フェニル基の間の炭素にメチル基の代わりに水素が結合しており、分子鎖が動きやすく、未硬化の状態では流動性に富み、一方硬化した状態では可撓性に富むからである。

【0016】本発明の樹脂充填剤は、イミダゾール硬化剤を用いる点にさらに他の特徴がある。樹脂充填剤の樹脂成分である上記エポキシ樹脂(モノマーあるいはオリゴマー)をイミダゾール硬化剤によって重合硬化したエ

10

20

30

40

50

ポキシ樹脂は、耐熱性、耐薬品性に優れ、酸化剤や塩基に対する特性に優れるからである。これにより、本発明の樹脂充填剤は、硬化した状態では、耐熱性、耐薬品性、および酸化剤や塩基に対する特性に優れたものとなる。特に、本発明の樹脂充填剤は、酸化剤によって層間絶縁材層の表面を粗化処理したり、強塩基性の無電解めっき液に浸漬してめっき処理する、ビルドアップ多層配線板の製造において有利である。なぜなら、イミダゾール硬化剤以外の硬化剤を用いて硬化したエポキシ樹脂は、上述した処理により分解してしまうからである。

【0017】また、イミダゾール硬化剤によって重合硬化したエポキシ樹脂は、疎水性であり、吸湿しにくい。そのため、配線基板に形成した導体回路間の絶縁抵抗は、充填した樹脂充填剤の吸湿によって低下することはない。

【0018】このようなイミダゾール硬化剤としては、2-メチルイミダゾール（品名：2MZ）、4-メチル-2-エチルイミダゾール（品名：2E4MZ）、2-フェニルイミダゾール（品名：2PZ）、4-メチル-2-フェニルイミダゾール（品名：2P4MZ）、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール（品名：1B2MZ）、2-エチルイミダゾール（品名：2EZ）、2-イソプロピルイミダゾール（品名：2IZ）、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール（品名：2MZ-CN）、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール（品名：2E4MZ-CN）、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール（品名：C11Z-CN）などがある。

【0019】なかでも、25℃で液状のイミダゾール硬化剤を用いることが望ましく、例えば、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール（品名：1B2MZ）、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール（品名：2E4MZ-CN）、4-メチル-2-エチルイミダゾール（品名：2E4MZ）が挙げられる。この理由は、本発明では溶剤を含まない樹脂成分を用いるので、粉末のイミダゾール硬化剤では樹脂成分との均一混練が難しく、一方、液状のイミダゾール硬化剤は樹脂成分との均一混練が容易だからである。

【0020】このイミダゾール硬化剤は、樹脂充填剤中の含有量で、1～10重量%であることが望ましい。この理由は、この範囲内にあれば樹脂充填剤の粘度を調整しやすいからである。本発明の樹脂充填剤は、充填した後に行う硬化処理では、全モノマーの60～80%を反応硬化させることが望ましい。この理由は、この程度の反応率に調整すると、容易に研磨するのに十分な樹脂硬度が得られるからである。

【0021】そして、本発明の樹脂充填剤は、上述した樹脂成分およびイミダゾール硬化剤を含む主たる構成に、さらに添加成分として無機粒子を含有させた点に他の構成の特徴がある。これにより、樹脂充填剤の硬化に

よる収縮は小さくなり、コア基板にそりが発生しなくなる。しかも、硬化した状態の樹脂充填剤は、線熱膨張係数が小さく、ヒートサイクルに対する耐性に優れたものとなる。

【0022】即ち、ビスフェノール型エポキシ樹脂を重合硬化して得られるエポキシ樹脂は、ノボラック型エポキシ樹脂に比べて剛直骨格ではなく研磨しやすく、可撓性がある反面、硬化収縮や熱膨張係数が小さい。その点で、本発明の樹脂充填剤は、添加成分として無機粒子を添加する他の構成によれば、硬化収縮や熱膨張係数に起因した問題を補償することができ、ビルドアップ多層配線板においては、最適の樹脂充填剤となる。しかも、無機粒子は吸湿しないので、樹脂充填剤の吸水率を低減させることができ、樹脂充填剤の吸湿による導体回路間の絶縁抵抗の低下を防止することができる。

【0023】このような無機粒子としては、シリカやアルミナ、ムライト、ジルコニアなどが挙げられる。この無機粒子の平均粒子径は、0.1～5.0 μmであることが望ましい。この理由は、細かすぎると樹脂充填剤の粘度が高くなりすぎて充填作業が困難となり、粗すぎると表面の平滑性がなくなるからである。この無機粒子の配合量は、ビスフェノール型エポキシ樹脂に対して1.0～2.0倍程度とすることが望ましい。この理由は、無機粒子の配合量が前記範囲内であれば、樹脂充填剤の粘度を23±1℃において0.3×10⁵cps～1.0×10⁵cps（0.5×10²Pa・s～1.0×10²Pa・s）程度に調整しやすいからである。

【0024】次に、本発明の樹脂充填剤を、例えば多層プリント配線板に適用した一例について説明する。即ち、導体回路あるいはスルーホールを有するコア基材の表面に、層間絶縁材層と導体層を交互に積層し、各導体層間が層間絶縁材層に設けたバイアホールを介して電気的に接続されてなるビルドアップ多層配線板は、(1)配線基板の表面に生じる凹部あるいは該基板に設けたスルーホールに本発明の樹脂充填剤を塗布して充填する工程、(2)前記(1)で充填した樹脂充填剤を硬化させる工程、(3)前記(2)で硬化した樹脂充填剤の表層部を研磨して、導体回路（バイアホールのランド部分を含む）やスルーホールのランド部分を露出させ、基板の表面を平滑にする工程、(4)層間絶縁材層を形成する工程、(5)層間絶縁材層の表面に導体回路を形成する工程、を少なくとも経て製造される。

【0025】工程(1)は、配線基板の表面に生じる凹部あるいは該基板に設けたスルーホールに本発明の樹脂充填剤を塗布して充填する工程である。この工程では、コア基材に形成した導体回路間あるいはスルーホール内、および層間絶縁材層に設けた導体回路間あるいはバイアホール内から選ばれるいずれか少なくとも1箇所に樹脂充填剤を塗布充填する。

【0026】工程(2)は、工程(1)で充填した樹脂充填

剤を硬化させる工程である。この工程では、樹脂充填剤は、研磨可能な状態（全モノマー数の60%~80%を硬化させた状態）とし、完全に硬化した状態ではないことが望ましい。研磨しやすいからである。特に、本発明の樹脂充填剤は、無機粒子を含有すると硬化収縮が小さくなり、基板に反りが発生しなくなる。また、金属である導電体の間に樹脂充填剤を充填すると、ヒートサイクル時に金属と樹脂の熱膨張率差に起因したクラックが発生しやすくなる。この点、無機粒子を含有する本発明の樹脂充填剤は、硬化した状態では熱膨張率が小さく、ヒートサイクルによるクラックの発生を抑制することができる。

【0027】工程(3)は、工程(2)で硬化した樹脂充填剤の表層部を研磨して、導体回路、スルーホールランド部分、ビアホールランド部分を露出させ、基板の表面を平滑にする工程である。充填樹脂が導体回路やランド部分に付着していると導通不良の原因になるからである。なお、研磨方法は、バフ研磨、ベルトサンダーなどの方法が好ましい。

【0028】工程(4)は、層間絶縁材層を形成する工程である。この層間絶縁材層は、2層からなり、下層を酸あるいは酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂で構成し、上層を酸あるいは酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂マトリックス中に酸あるいは酸化剤に可溶性の樹脂粒子を分散してなる無電解めっき用接着剤で構成することが望ましい。上層に位置する無電解めっき用接着剤の層は、層表面に存在する樹脂粒子を酸あるいは酸化剤で溶解除去して表面が粗化され、この粗化面上に形成される導電体との密着性を改善し、一方、下層に位置する耐熱性樹脂の層は、酸や酸化剤に溶解しにくい樹脂で構成されるので、上層の酸や酸化剤による溶解が進みすぎてさらに下層の導電体まで到達するのを防いでいる。また、層間絶縁材層は、平滑にされた基板の表面に形成されるため、層間絶縁材層の厚みを均一にすることができる。従って、ビアホールを形成する場合、均一な厚みに形成された層間絶縁材を露光、現像処理して形成するので、どのビアホールも同一の露光条件で露光でき、ビアホールの未開口、あるいは、形状不良等が発生させることがない。さらに、本発明の樹脂充填剤は、無溶剤の樹脂充填剤であるので、溶剤の揮発に起因した層間絶縁材層との層間剥離を防止することができる。

【0029】工程(5)は、層間絶縁材層の表面にビアホールを含む導体回路を形成する工程である。即ち、層間絶縁材層の表面を酸や酸化剤で粗化処理して、触媒核を付与し、次いで、めっきレジストを形成した後、レジスト非形成部分に無電解めっきを施す。ここに、めっきレジストは、市販品をはじめ各種のものを使用でき、例えば、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどのノボラック型エポキシ樹脂のアクリレートがよい。

【0030】なお、アディティブ法により形成したため

きレジストを研磨して基板表面を平滑にすれば、アディティブ法によって配線層をさらに多層化した場合にも、常に表面を平滑にすることができる。

【0031】

【実施例】

(実施例1) (ビスフェノールF型+シリカ)

図1は、本発明の一実施態様に係る樹脂充填材を用いた多層プリント配線板の製造工程を示す図である。この図1に基づいて本実施例を以下に説明する。

(1) 厚さ1mmのガラスエポキシ樹脂またはBT(ビスマレイミドトリアジン)樹脂からなる基板1の両面に18 μ mの銅箔8がラミネートされている銅張積層板を出発材料とした(図1(a)参照)。まず、この銅張積層板をドリル削孔し、めっきレジストを形成した後、無電解めっき処理してスルーホール9を形成し、さらに、銅箔8を常法に従いパターン状にエッチングすることにより、基板1の両面に内層銅パターン4, 4'を形成した(図1(b)参照)。

【0032】(2) 一方、ビスフェノールF型エポキシモノマー(油化シェル製、分子量:310、商品名:E-807)100重量部と、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名:2E4MZ-CN)6重量部を混合し、さらに、この混合物に対し、平均粒径1.6 μ mのSiO₂球状粒子(ここで、最大粒子の大きさは後述する内層銅パターンの厚み(15 μ m)以下とする)170重量部を混合し、3本ロールにて混練することによりその混合物の粘度を、23 \pm 1 $^{\circ}$ Cにおいて45,000~49,000cps(15 \pm 1 $^{\circ}$ Cで測定した場合には100,000cps、回転粘度計を用いて回転数6rpmで測定した図2に示す結果を参照)に調整して、基板表面平滑化のための樹脂充填剤10を得た。この樹脂充填剤は無溶剤である。もし溶剤入りの樹脂充填剤を用いると、後工程において層間剤を塗布して加熱・乾燥させる際に、樹脂充填剤の層から溶剤が揮発し、樹脂充填剤の層と層間材との間で剥離が発生するからである。

【0033】(3) 前記(2)で得た樹脂充填剤10を、図1(b)に示す基板1の両面にロールコータを用いて塗布することにより、導体回路間あるいはスルーホール内に充填し、次いで150 $^{\circ}$ C、30分間の加熱処理を行って硬化した(図1(c)参照)。即ち、この工程により、樹脂充填剤10が内層銅パターン4, 4'の間あるいはスルーホール9内に充填される。

【0034】なお、上記樹脂充填剤10は、150 $^{\circ}$ C、3時間の加熱処理でほぼ完全に架橋して高い硬度を示す樹脂となる。それ故に、この工程では、樹脂充填剤10の研磨作業を容易に行うために、ベルトサンダー研磨またはバフ研磨が可能な範囲内で樹脂充填剤10を硬化させた。

【0035】(4) 前記(3)の処理を終えた図1(c)に示す基板の片面を、#600のベルト研磨紙(三共理化学製)を用いたベルトサンダー研磨により、内層銅パター

ン4、4'の表面やスルーホール9のランド表面に樹脂充填剤10が残らないように研磨し、次いで、前記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行った。そして、スルーホール9等に充填された樹脂充填剤10を150℃、3時間の加熱処理にて完全に架橋硬化させることにより、基板両面を樹脂充填剤10にて平滑化した基板を得た(図1(d)参照)。即ち、この工程により、樹脂充填剤10の表面と内層銅パターン4、4'の表面が同一平面となる。

【0036】なお、この工程では、樹脂充填剤10が内層銅パターン4、4'の表面やスルーホール9のランド表面にわずかに残るように、ベルトサンダー研磨にて研磨し、次いでバフ研磨する方法、あるいはバフ研磨のみによる研磨方法も採用できる。また、上述した組成に係るSiO₂球状粒子を含む樹脂充填剤10は、硬化収縮が小さいので、基板に反りを発生させることがなかった。しかも、硬化した状態では熱膨張係数が小さくなるので、ヒートサイクルに対する耐性にも優れていた。

【0037】(5) また一方で、DMDG(ジメチルグリコールジメチルエーテル)に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製、分子量:2500)の25%アクリル化物を70重量部、ポリエーテルスルホン(PES)30重量部、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名:2E4MZ-CN)4重量部、感光性モノマーであるカプロラクトン変成トリス(アクロキシエチル)イソシアヌレート(東亜合成製、商品名:アロニックスM325)10重量部、光開始剤としてのベンゾフェノン(関東化学製)5重量部、光増感剤としてのミヒラケトン

(関東化学製)0.5重量部、さらにこれらの混合物に対してエポキシ樹脂粒子の平均粒径5.5μmを35重量部、平均粒径0.5μmのものを5重量部を混合した後、さらにNMPを添加しながら混合し、ホモディスペー攪拌機で粘度2,000cpsに調整し、続いて3本ロールで混練して感光性接着剤溶液を得た。

【0038】(6) 上記工程(4)を終えた図1(d)に示す基板を水洗し、乾燥した後、その基板を酸性脱脂し、さらにソフトエッチングした。次いで、この基板を塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液に浸漬処理してPd触媒を付与し、活性化を行った後、無電解めっきを施し、銅導体とバイアホールパッドの表面に厚さ2.5μmのCu-Ni-P合金からなる凹凸層(粗化層)を形成した。そしてさらに、その基板を水洗した後、ホウふっ化スズチオ尿素液からなる無電解スズめっき浴に50℃で1時間浸漬し、Cu-Ni-P合金からなる前記粗化層の表面に厚さ0.3μmのスズ置換めっき層を形成した。

【0039】(7) 前記(6)の処理を終えた基板の両面に、上記(5)で得た感光性接着剤溶液をロールコータを用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから、60℃で30分の乾燥を行い、図1(e)に示すような厚さ60μmの

接着剤層2を形成した。

【0040】なお、この工程では、樹脂充填剤の層上に感光性接着剤層を直接形成する上記以外の構成として、樹脂充填剤の層上に絶縁材層を形成し、この絶縁材層上に感光性接着剤層を形成する形態を採用することができる。即ち、絶縁材層と接着剤層の2層からなる層間絶縁層を形成することができる。このときの絶縁材は、クレゾールノボラックエポキシ樹脂の25%アクリル化物(日本化薬製)70重量%、ポリエーテルスルホン(三井東圧製)25重量%、ベンゾフェノン4重量%、ミヒラケトン0.4重量%およびイミダゾール硬化剤を混合した後、ノルマルメチルピロリドン(NMP)を添加しながらホモディスペー攪拌機で粘度30Pa・sに調整し、さらに3本ロールで混練して得られる。

【0041】(8) 前記(7)で接着剤層2を形成した基板の両面に、100μmφの黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯により500mj/cm²で露光した。これをDMDG溶液でスプレー現像することにより、接着剤層2に100μmφのバイアホールとなる開口を形成した。さらに、当該基板を超高圧水銀灯により3000mj/cm²で露光し、100℃で1時間、その後150℃で5時間の加熱処理をすることにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた開口(バイアホール形成用開口6)を有する厚さ50μmの層間絶縁材層(接着剤層2)を形成した(図1(f)参照)。なお、バイアホールとなる開口6には、図示しないスズめっき層を部分的に露出させた。

【0042】(9) 前記(8)の処理を施した基板を、クロム酸に1分間浸漬し、層間絶縁材層表面のエポキシ樹脂粒子を溶解除去することにより、当該層間絶縁材層の表面を粗化し、その後、中和溶液(シブレイ社製)に浸漬してから水洗した。さらに、粗化処理した該基板の表面に、パラジウム触媒(アテック製)を付与することにより、層間絶縁材層の表面およびバイアホール用開口6の内壁面に触媒核を付けた。

【0043】(10) 一方、DMDGに溶解させたクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製、商品名:EOCN-103S)のエポキシ基25%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー(分子量:4000)、PES(分子量17000)、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名:2PMH2-PW)、感光性モノマーであるアクリル系イソシアネート(東亜合成製、商品名:アロニックスM215)、光開始剤としてのベンゾフェノン(関東化学製)、光増感剤としてのミヒラケトン(関東化学製)を以下の組成でNMPを用いて混合して、ホモディスペー攪拌機で粘度3,000cpsに調整し、続いて3本ロールで混練して液状レジストを得た。

樹脂組成物:感光性エポキシ/PES/M215/BP/MK/イミダゾール=70/30/10/5/0.5/5

【0044】(11) 前記(9)の処理を終えた基板の両面

に、上記液状レジストをロールコーターを用いて塗布し、60℃で30分間の乾燥を行い、厚さ30 μ mのレジスト層を形成した。次いで、L/S（ラインとスペースとの比）=50/50の導体回路パターンの描画されたマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯により1000mj/cm²で露光し、DMDGでスプレー現像処理することにより、基板上に導体回路パターン部の抜けためっき用レジストを形成し、さらに、超高圧水銀灯にて6000mj/cm²で露光し、100℃で1時間、その後、150℃で3時間の加熱処理を行い、層間絶縁材層の上に永久レジスト3を形成した。

【0045】(12)上記永久レジスト3を形成した基板を、100g/lの硫酸水溶液に浸漬処理して触媒核を活性化した後、下記組成を有する無電解銅-ニッケル合金めっき浴を用いて一次めっきを行い、レジスト非形成部分に厚さ約1.7 μ mの銅-ニッケル-リンめっき薄膜を形成した。このとき、めっき浴の温度は60℃とし、めっき浸漬時間は1時間とした。

金属塩… CuSO₄ · 5H₂O : 6.0 mM (1.5 g/l)
 … NiSO₄ · 6H₂O : 95.1 mM (25 g/l)
 錯化剤… Na₃C₆H₅O₇ : 0.23M (60 g/l)
 還元剤… NaPH₂O₂ · H₂O : 0.19M (20 g/l)
 pH調節剤… NaOH : 0.75M (pH=9.5)
 安定剤… 硝酸鉛 : 0.2 mM (80ppm)
 界面活性剤 : 0.05 g/l
 析出速度は、1.7 μ m/時間

【0046】(13)前記(12)の工程で一次めっき処理した基板を、前記めっき浴から引き上げて表面に付着しているめっき浴を水で洗い流し、さらに、その基板を酸性溶液で処理することにより、銅-ニッケル-リンめっき薄膜表層の酸化皮膜を除去した。その後、Pd置換を行うことなく、銅-ニッケル-リンめっき薄膜上に、下記組成の無電解銅めっき浴を用いて二次めっきを施すことにより、アディティブ法による導体層として必要な外層導体パターン5、5' およびバイアホール(BVH)7を形成した(図1(g)参照)。このとき、めっき浴の温度は50~70℃とし、めっき浸漬時間は90~360分とした。

金属塩… CuSO₄ · 5H₂O : 8.6 mM
 錯化剤… TEA : 0.15M
 還元剤… HCHO : 0.02M
 その他… 安定剤(ビピリジル、フェロシアン化カリウム等) : 少量

析出速度は、6 μ m/時間

【0047】(14)このようにしてアディティブ法による導体層を形成した後、前記(4)の工程と同様にして、#600のベルト研磨紙を用いたベルトサンダー研磨により、基板の片面を、永久レジストの表層とバイアホールの銅の最上面とが揃うまで研磨した。引き続き、ベルトサンダーによる傷を取り除くためにバフ研磨を行った(バフ研磨のみでもよい)。そして、他方の面について

も同様に研磨して、基板両面が平滑なプリント配線基板を形成した。

【0048】(15)そして、前述の工程を繰り返すことにより、アディティブ法による導体層を更にもう一層形成し、このようにして配線層をビルドアップすることにより6層の多層プリント配線板を製造した(図1(h)参照)。

【0049】(実施例2) (ビスフェノールF型)

(1) ビスフェノールF型エポキシモノマーを100重量部と、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名: 2E4MZ-CN)6重量部を混合し、3本ロールにて混練して23±1℃における粘度が35,000cpsの樹脂充填剤を得た。この樹脂充填剤は、無溶剤の樹脂充填剤である。

(2) 実施例1と同様にしてプリント配線板を製造した。

【0050】(比較例1) (ビスフェノールA型+溶剤)

(1) ビスフェノールA型エポキシモノマー(油化シェル製)100重量部と、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名: 2E4MZ-CN)6重量部を混合し、さらにこの混合物に対し、平均粒径1.6 μ mのSiO₂球状粒子(ここで、最大粒子の大きさは後述する内層銅パターンの厚み(15 μ m)以下とする)を170重量部を、NMPとともに混合し、3本ロールにて混練して23±1℃における粘度が50,000cpsの樹脂充填剤を得た。

(2) 実施例1と同様にしてプリント配線板を製造した。

【0051】(比較例2) (フェノールノボラック+溶剤)

(1) フェノールノボラック型エポキシ樹脂オリゴマーを100重量部と、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名: 2E4MZ-CN)6重量部を混合し、さらにこの混合物に対し、平均粒径1.6 μ mのSiO₂球状粒子(ここで、最大粒子の大きさは後述する内層銅パターンの厚み(15 μ m)以下とする)を170重量部を、NMPとともに混合し、3本ロールにて混練して23±1℃における粘度が50,000cpsの樹脂充填剤を得た。

(2) 実施例1と同様にしてプリント配線板を製造した。

【0052】(比較例3) (フェノールノボラック+溶剤+無機粒子なし)

(1) フェノールノボラック型エポキシ樹脂オリゴマーを100重量部、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名: 2E4MZ-CN)6重量部をNMPとともに混合し、3本ロールにて混練して23±1℃における粘度が50,000cpsの充填樹脂を得た。

(2) 実施例1と同様にしてプリント配線板を製造した。

【0053】以上説明したような実施例において、プリント配線板を製造するに際し、樹脂充填剤の充填性、樹脂充填剤の研磨性、樹脂充填剤の硬化収縮の有無、層間剥離の有無を調べ、さらに得られたプリント配線板に関し、冷熱衝撃特性および吸湿性を調査した。その結果を表1に示す。

【0054】

【表1】

	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
樹脂充填剤の充填性	○	○	○	○	○
樹脂充填剤の研磨性	○	○	○	×	×
樹脂充填剤の硬化時の収縮	無	少し有	有	有	有
層間剥離の有無	無	無	有	有	有
冷熱衝撃特性	○	×	○	○	×
吸湿性	○	×	○	○	×

【0055】〔樹脂充填剤の充填性〕樹脂充填剤をロールコーターを用いて導体回路間あるいはスルーホール内に充填する際に、確実に充填されたか否かで判断した。

〔樹脂充填剤の研磨性〕硬化した樹脂充填剤を研磨する際に、欠けやクラックが発生するか否かで判断した。

〔樹脂充填剤の硬化収縮〕基板に設けたスルーホール部分の断面を光学顕微鏡にて観察し、隙間があるか否かで判断する。

〔層間剥離の有無〕樹脂充填剤の層と接着剤層あるいは絶縁材層との界面の剥離状態を、基板の断面を光学顕微鏡で観察することにより確認した。

〔冷熱衝撃特性〕 -125°C ～ 65°C のヒートサイクルを1000回繰り返した後に、導体回路や樹脂充填剤の層に発生するクラックの有無で判断した。

〔吸湿性〕配線板を沸騰水に1時間浸漬して、スルーホール部に発生するクラックや剥離の有無で判断した。

【0056】実施例1では、樹脂充填剤の樹脂成分として、無溶剤で比較的柔らかいビスフェノールF型エポキシ樹脂を採用したので、かかる樹脂充填剤は、シリカ粒子を混合してもその粘度が低く、 $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ における粘度が $45\sim 49\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。このため、表1に示す結果からも明かなように、

①. 実施例1における樹脂充填剤は、充填性に優れ、クラックや欠けを招くことなく研磨でき研磨性にも優れていた。

②. 実施例1における樹脂充填剤は、溶剤揮発に伴う収縮がなく、シリカ粒子による収縮防止作用をも有するので、硬化時の収縮が全くなかった。

③. 実施例1における樹脂充填剤は、無溶剤樹脂からなるので、溶剤の揮発に起因した層間剥離を生じることはなかった。

④. 実施例1における樹脂充填剤は、シリカ粒子が充填

樹脂の熱膨張率を小さくするので、ヒートサイクルに対する耐性に優れていた。

⑤. 実施例1における樹脂充填剤は、吸湿しないシリカ粒子を含み充填剤自体の吸湿を抑制できるので、吸湿にともなうクラック等の発生を防止できた。

【0057】実施例2では、樹脂充填剤の樹脂成分として、無溶剤で比較的柔らかいビスフェノールF型エポキシ樹脂を採用し、しかもシリカ粒子を含まないので、かかる樹脂充填剤は、粘度が低く、 $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ における粘度が $35\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。このため、表1に示す結果からも明かなように、

①. 実施例2における樹脂充填剤は、充填性に優れ、クラックや欠けを招くことなく研磨でき研磨性にも優れていた。

②. 実施例2における樹脂充填剤は、溶剤揮発に伴う収縮がないので、硬化時の収縮が少なかった。但し、本実施例では、シリカ粒子（無機粒子）の収縮防止作用が期待できないので、樹脂自体の硬化収縮によってスルーホール内に僅かに隙間が見られる場合があった。

③. 実施例2における樹脂充填剤は、無溶剤樹脂からなるので、溶剤の揮発に起因した層間剥離を生じることはなかった。

④. 実施例2における樹脂充填剤は、無機粒子が存在しないので、ヒートサイクル特性や吸湿性が実施例1の結果に比べて劣った。

なお、実施例2のように、無機粒子を含まない構成の場合は、充填性の点で、ビスフェノールF型エポキシ樹脂よりも粘度の高いビスフェノールA型エポキシ樹脂を採用することが望ましい。

【0058】比較例1では、樹脂充填剤の樹脂成分として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を採用し、しかもシリカ粒子を含むので、かかる樹脂充填剤は、粘度が高

く、充填性を確保するためには溶剤を添加する必要がある。このため、表1に示す結果からも明らかなように、

①. 比較例1における樹脂充填剤は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を採用しているため、研磨性には優れていた。

②. 比較例1における樹脂充填剤は、無機粒子を含むので、ヒートサイクル特性や耐湿性に優れていた。しかしながら、

③. 比較例1における樹脂充填剤は、硬化時に溶剤が揮発するので、無機粒子を含有していても収縮が生じ、層間剥離も生じた。

【0059】比較例2では、樹脂充填剤の樹脂成分として、剛直骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂を採用し、しかもシリカ粒子を含むので、かかる樹脂充填剤は、粘度が高く、充填性を確保するためには溶剤を添加する必要がある。このため、表1に示す結果からも明らかなように、

①. 比較例2における樹脂充填剤は、無機粒子を含むので、ヒートサイクル特性や耐湿性に優れていた。しかしながら、

②. 比較例2における樹脂充填剤は、固くて脆いノボラック型エポキシ樹脂を採用しているため、研磨により欠けやクラックが発生した。

③. 比較例2における樹脂充填剤は、硬化時に溶剤が揮発するので、無機粒子を含有していても収縮が生じ、層間剥離も生じた。

【0060】比較例3では、樹脂充填剤の樹脂成分として、剛直骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂を採用しているため、かかる樹脂充填剤は、シリカ粒子を含まなくても粘度が高く、充填性を確保するためには溶剤を添加する必要がある。このため、表1に示す結果からも明らかなように、

①. 比較例3における樹脂充填剤は、固くて脆いノボラック型エポキシ樹脂を採用しているため、研磨により欠

けやクラックが発生した。

②. 比較例3における樹脂充填剤は、硬化時に、溶剤の揮発による収縮や、無機粒子を含まないことによる樹脂自体の収縮が生じ、また層間剥離も生じた。

③. 無機粒子を含まないので、ヒートサイクル特性や耐湿性が悪かった。

【0061】

【発明の効果】以上説明したように本発明の樹脂充填剤は、充填性および研磨性に優れ、しかも無機粒子を含有する場合には硬化収縮が少ない。その結果、本発明の樹脂充填剤は、配線基板の表面に生じる凹部あるいは該基板に設けたスルーホールに充填して基板表面を確実に平滑化することができ、耐薬品性や吸湿性に優れ、層間剥離がなく、しかも冷熱衝撃によるクラックや剥がれの無い等の種々の利点を有する。さらに、本発明の樹脂充填剤により基板表面を平滑化すれば、層間絶縁材層の厚みを均一化できるので、バイアホールの未開口や形状不良を招くことがないという利点を有する。

【図面の簡単な説明】

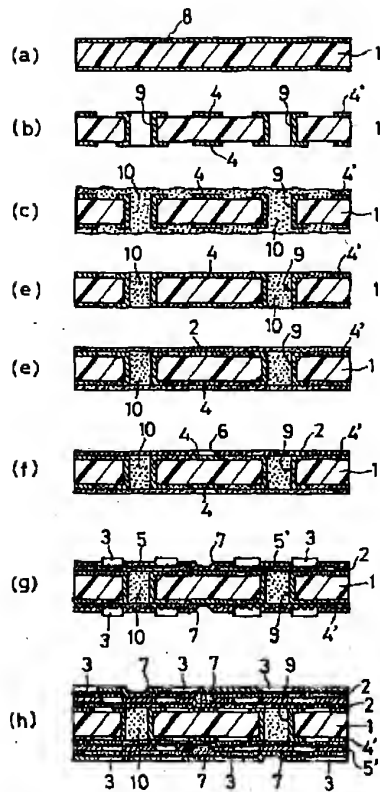
【図1】本発明にかかる樹脂充填剤を用いた多層プリント配線板の一製造工程を示す図である。

【図2】樹脂充填剤の粘度と測定温度との関係を示す図である。

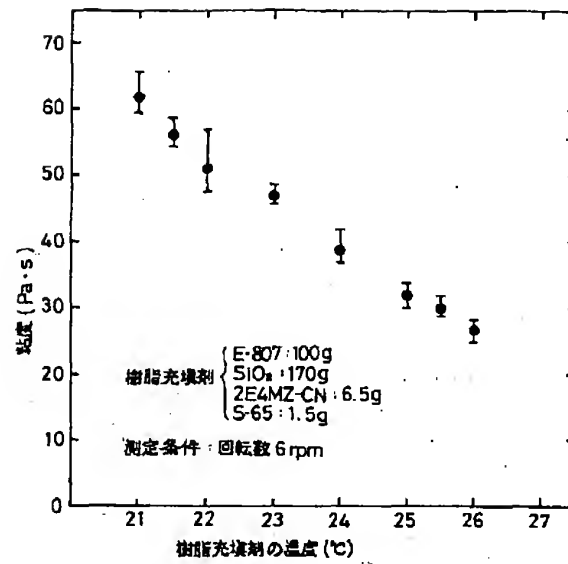
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 接着剤層（層間絶縁材層）
- 3 めっきレジスト（永久レジスト）
- 4, 4' 内層銅パターン
- 5, 5' 外層導体パターン
- 6 バイアホール用開口
- 7 バイアホール
- 8 銅箔
- 9 スルーホール
- 10 樹脂充填剤

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H05K 3/28

識別記号

庁内整理番号

F I

H05K 3/28

技術表示箇所

B